

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平9-235376

(43)【公開日】

平成9年(1997)9月9日

## Public Availability

(43)【公開日】

平成9年(1997)9月9日

## Technical

(54)【発明の名称】

シロキサン系共重合体の製造方法

(51)【国際特許分類第6版】

C08G 77/448 NUK

63/695 NNJ

64/18 NQA

77/445

【FI】

C08G 77/448 NUK

63/695 NNJ

64/18 NQA

77/445

【請求項の数】

11

【出願形態】

OL

【全頁数】

11

## Filing

【審査請求】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 9- 235376

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) September 9\*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) September 9\*

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF SILOXANE  
COPOLYMER

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08G 77/448 NUK

63/695 NNJ

64/18 NQA

77/445

[FI]

C08G 77/448 NUK

63/695 NNJ

64/18 NQA

77/445

[Number of Claims]

11

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

11

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平8-45245

Japan Patent Application Hei 8- 45245

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成8年(1996)3月1日

1996 (1996) March 1 day

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000000941

000000941

【氏名又は名称】

[Name]

鐘淵化学工業株式会社

KANEKA CORPORATION (DB 69-053-5406)

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nakanoshima 3-Chome 2-4

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

川端 裕輔

Kawabata \*\*

【住所又は居所】

[Address]

兵庫県神戸市垂水区舞子台6-6-520

Hyogo Prefecture Kobe City Tarumi-ku Maikodai 6- 6- 520

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

日色 知樹

\*\* Tomoki

【住所又は居所】

[Address]

兵庫県神戸市西区玉津町西河原151-203

Hyogo Prefecture Kobe City Nishi-ku \*\*\*\*Kawahara 151-203

**Agents**

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

山本 秀策

Yamamoto Shusaku

**Abstract**

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

着色度が低いシロキサン系共重合体の、簡便

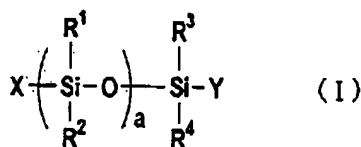
siloxane copolymer where color is low, simplicity and  
i i f i h d ff d

かつ安価な製造方法を提供する。

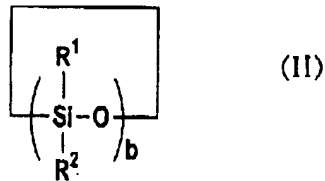
【解決手段】

エステル化またはエステル交換触媒の存在下、少なくとも 1 種のポリカーボネートおよび/またはジオールのジカーボネートと、必要に応じて少なくとも 1 種のジカルボン酸のジエステルと、ケイ素化合物とを反応させる、シロキサン系共重合体の製造方法であって、該ケイ素化合物が、以下の一般式(I)および/または(II)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種であり、そして該反応の全体を通して反応温度を 300 deg C 以下とする、製造方法:

【化 1】



【化 2】



式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、それぞれ独立して、水素原子、または、置換または非置換の有機基であり;X および Y は、それぞれ独立して、水素原子、または、置換または非置換の有機基であり;a は、0~5000 の整数であり;そして b は、3~20 の整数である。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エステル化またはエステル交換触媒の存在下、少なくとも 1 種のポリカーボネートおよび/またはジオールのジカーボネートと、必要に応じて少なくとも 1 種のジカルボン酸のジエステルと、ケイ素化合物とを反応させる、シロキサン系共重合体の製造方法であって、該ケイ素化合物が、以下の一般式(I)および/または(II)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種であり、そして該反応の全体を通して反応温度を 300 deg C 以下とする、製造方法:

inexpensive manufacturing method are offered.

[Means to Solve the Problems]

Under existing of esterification or transesterification catalyst, dicarbonate of polycarbonate and/or diol of at least 1 kind and diester and silicon compound of dicarboxylic acid of according to need at least 1 kind it reacts, with the manufacturing method of siloxane copolymer, said silicon compound, with at least 1 kind which is selected from group which consists of compound which is displayed with the General Formula (I) and/or (II) below, designates reaction temperature as 300 deg C or less and through entirety of said reaction, manufacturing method:

[Chemical Formula 1]

[Chemical Formula 2]

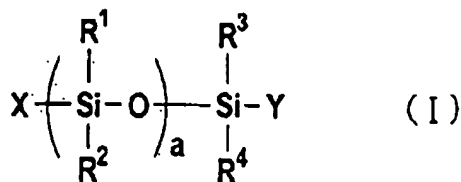
In Formula, as for  $\text{R}^{1/2/3/4}$ ,  $\text{R}^{1/2/3/4}$ , becoming independent respectively, with organic group of hydrogen atom, or substituted or unsubstituted; as for the X and Y, becoming independent respectively, with organic group of hydrogen atom, or substituted or unsubstituted; as for a, and as for b, it is a integer 3- 20 with integer of 0 - 5000.

[Claim(s)]

[Claim 1]

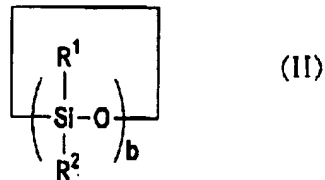
Under existing of esterification or transesterification catalyst, dicarbonate of polycarbonate and/or diol of at least 1 kind and diester and silicon compound of dicarboxylic acid of according to need at least 1 kind it reacts, with the manufacturing method of siloxane copolymer, said silicon compound, with at least 1 kind which is selected from group which consists of compound which is displayed with the General Formula (I) and/or (II) below, designates reaction temperature as 300 deg C or less and through entirety of said reaction, manufacturing method:

【化 1】



[Chemical Formula 1]

【化 2】



[Chemical Formula 2]

式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、それぞれ独立して、水素原子、または、置換または非置換の有機基であり、X および Y は、それぞれ独立して、水素原子、または、置換または非置換の有機基であり、a は、0~5000 の整数であり、そして b は、3~20 の整数である。

In Formula, as for  $\text{R}^{<\text{sup}>1</sup>}$ ,  $\text{R}^{<\text{sup}>2</sup>}$ ,  $\text{R}^{<\text{sup}>3</sup>}$  and  $\text{R}^{<\text{sup}>4</sup>}$ , becoming independent respectively, with organic group of hydrogen atom, or substituted or unsubstituted; as for the X and Y, becoming independent respectively, with organic group of hydrogen atom, or substituted or unsubstituted; as for a,; and as for b, it is a integer 3- 20 with integer of 0 - 5000.

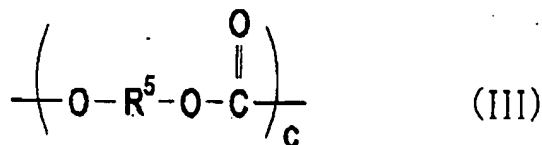
【請求項 2】

前記ポリカーボネートが、以下の一般式(III)で表される、請求項 1 に記載の製造方法:

[Claim 2]

manufacturing method : where aforementioned polycarbonate, is displayed with general formula (III ) below, states in Claim 1

【化 3】



[Chemical Formula 3]

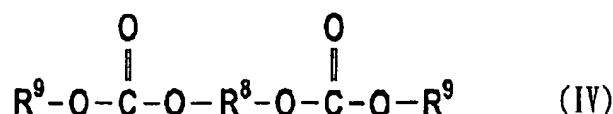
式中、 $\text{R}^5$  は、1~20 個の炭素原子を有する 2 価の炭化水素基;炭化水素基の水素原子の少なくとも一部が、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、およびフェノキシ基からなる群から選択される少なくとも 1 つで置換されている 1~20 個の炭素原子を有する 2 価の炭化水素基;あるいは  $\text{R}^6\text{-Z-R}^7$  基(ここで、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は、2 価の芳香族炭化水素基であり、芳香族環の水素原子は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、またはフェノキシ基で置換されていてもよく、そして Z は、単結合、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、および 1~20 個の炭素原子を有する炭化水素基からなる群から選択される)であり;そして c は、1~5000 の整数である。

In Formula, as for  $\text{R}^{<\text{sup}>5</sup>}$ , at least portion of hydrogen atom of the hydrocarbon group ;hydrocarbon group of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom ;, and as for the c, is integer 1 - 5000 with hydrocarbon group ; or  $\text{R}^{<\text{sup}>6</sup>}\text{-Z-R}^{<\text{sup}>7</sup>}$  basic (Here, as for  $\text{R}^{<\text{sup}>6</sup>}$  and  $\text{R}^{<\text{sup}>7</sup>}$ , with aromatic hydrocarbon group of dibasic , asfor hydrogen atom of aromatic ring , becoming independent respectively, with halogen atom , hydrocarbon group , alkoxy group , or phenoxy group as for optionally substitutable , and Z, it is selected from group which consists of hydrocarbon group which possesses single bond , -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- , -CO-, and 1- 20 carbon atom ) of the dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom which are substituted with the at least one which is selected from group

## 【請求項 3】

前記ジオールのジカーボネートが、以下の一般式(IV)で表される、請求項 1 または 2 に記載の製造方法:

## 【化 4】

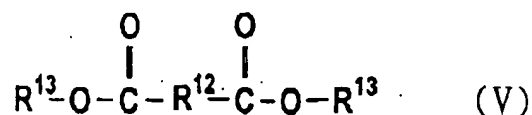


式中、 $\text{R}^8$ は、1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基;炭化水素基の水素原子の少なくとも一部が、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、およびフェノキシ基からなる群から選択される少なくとも1つで置換されている1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基;あるいは $\text{R}^{10}-\text{Z}-\text{R}^{11}$ 基(ここで、 $\text{R}^{10}$ および $\text{R}^{11}$ は、2価の芳香族炭化水素基であり、芳香族環の水素原子は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、またはフェノキシ基で置換されていてもよく、そしてZは、単結合、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、および1~20個の炭素原子を有する炭化水素基からなる群から選択される)であり;そして $\text{R}^9$ は、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基である。

## 【請求項 4】

前記ジカルボン酸のジエステルが、以下の一般式(V)で表される、請求項 1~3 のいずれかに記載の製造方法:

## 【化 5】



式中、 $\text{R}^{12}$ は、1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基;炭化水素基の水素原子の少なくとも一部が、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、およびフェノキシ基からなる群から選択される少なくとも1つで置換されている1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基であり;そして $\text{R}^{13}$ は、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基である。

which consists of halogen atom , hydrocarbon group , alkoxy group , and phenoxy group .

## [Claim 3]

manufacturing method : where dicarbonate of aforementioned diol , is displayed with General Formula (IV ) below, states in Claim 1 or 2

## [Chemical Formula 4]

In Formula, as for  $\text{R}^{<sup>8</sup>}$ , at least portion of hydrogen atom of the hydrocarbon group ;hydrocarbon group of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom ;, and as for the  $\text{R}^{<sup>9</sup>}$ , is hydrocarbon group which possesses 1 - 20 carbon atom with hydrocarbon group ; or the  $\text{R}^{<sup>10</sup>}-\text{Z}-\text{R}^{<sup>11</sup>}$  basic (Here, as for  $\text{R}^{<sup>10</sup>}$  and  $\text{R}^{<sup>11</sup>}$ , with aromatic hydrocarbon group of dibasic , as for hydrogen atom of aromatic ring , becoming independent respectively, with halogen atom , hydrocarbon group , alkoxy group , or phenoxy group as for optionally substitutable , and Z, it is selected from group which consists of hydrocarbon group which possesses single bond , -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- , -CO-, and 1 - 20 carbon atom ) of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom which are substituted with at least one which is selected from group which consists of halogen atom , hydrocarbon group , alkoxy group , and phenoxy group .

## [Claim 4]

manufacturing method : where diester of aforementioned dicarboxylic acid , is displayed with General Formula (V ) below, states in any of Claim 1 ~3

## [Chemical Formula 5]

In Formula, as for  $\text{R}^{<sup>12</sup>}$ , at least portion of hydrogen atom of the hydrocarbon group ;hydrocarbon group of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom ;, and as for the  $\text{R}^{<sup>13</sup>}$ , is hydrocarbon group which possesses 1 - 20 carbon atom with hydrocarbon group of the dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom which are substituted with the at least one which is selected from group which consists of halogen atom , hydrocarbon group , alkoxy group , and phenoxy group

## 【請求項 5】

前記ケイ素化合物が、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、およびオクタフェニルシクロテトラシロキサンからなる群から選ばれる、請求項 1~4 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 6】

前記ポリカーボネートが、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリカーボネートである、請求項 1~5 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 7】

前記ジオールのジカーボネートが、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのビス(メチルカーボネート)または 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのビス(フェニルカーボネート)である、請求項 1~6 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 8】

前記ジカルボン酸のジエステルが、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、およびナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチルからなる群から選ばれる、請求項 1~7 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 9】

前記エステル化またはエステル交換触媒が、スズ系化合物である、請求項 1~8 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 10】

前記エステル化またはエステル交換触媒が、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、カドミウム、チタン、ジルコニウム、スズ、アンチモン、鉛、マンガン、コバルトからなる群から選ばれる金属の、酢酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物、アルコラート、およびフェノラートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1~8 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 11】

前記エステル化またはエステル交換触媒が、前記生成するシロキサン系共重合体 100 重量部に対して、0.0001~1 重量部使用される、請求項 1~10 のいずれかに記載の製造方法。

phenoxy group .

## [Claim 5]

manufacturing method . where aforementioned silicon compound , is chosen from group which consists of dimethyl polysiloxane , methylphenyl polysiloxane , dimethoxy dimethylsilane , dimethoxy diphenylsilane , octamethylcyclotetrasiloxane , and octa phenyl cyclotetrasiloxane , states in any of the Claim 1 ~4

## [Claim 6]

Aforementioned polycarbonate , 2 and 2 -bis is polycarbonate of (4 -hydroxyphenyl ) propane ,manufacturing method . which is stated in any of Claim 1 ~5

## [Claim 7]

dicarbonate of aforementioned diol , 2 and 2 -bis bis of the(4 -hydroxyphenyl ) propane (methyl carbonate ) or 2 and 2 -bis is bis (phenyl carbonate ) of (4 -hydroxyphenyl ) propane , the manufacturing method . which is stated in any of Claim 1 ~6

## [Claim 8]

manufacturing method . where diester of aforementioned dicarboxylic acid , is chosen from group which consists of dimethyl terephthalate , dimethyl isophthalate , and naphthalene -2, 6-dicarboxylic acid dimethyl , states in the any of Claim 1 ~7

## [Claim 9]

Aforementioned esterification or transesterification catalyst , is tin compound , manufacturing method . which is stated in any of Claim 1 ~8

## [Claim 10]

Aforementioned esterification or transesterification catalyst , is at least 1 kind which is chosen, from acetate , carbonate , borate , oxide , hydroxide , hydride , alcoholate , of metal which is chosen from group which consists of the lithium , sodium , potassium , magnesium , calcium , barium , strontium , zinc , cadmium , titanium , zirconium , tin , antimony , lead , manganese , cobalt and group which consists of phenolate , manufacturing method . which is stated in any of Claim 1 ~8

## [Claim 11]

manufacturing method . to which aforementioned esterification or transesterification catalyst , 0.0001 - 1 part by weight is used description above vis-a-vis siloxane copolymer 100 parts by weight which is formed, states in any of Claim 1 ~10

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、シロキサン系共重合体の製造方法に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

熱可塑性高分子は、一般に、プラスチック容器、フィルム、繊維、接着剤、押出シートなどに用いられる工業的に有用な成形材料である。

特に、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とカーボネート成分と 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名:ビスフェノール A)とを主単位とするポリエステルカーボネート樹脂、ならびにテレフタル酸および/またはイソフタル酸とビスフェノール A とを主単位とするポリエステル樹脂は、優れた機械特性、電気特性、耐熱性、寸法安定性、透明性を有しており、その成型品は幅広く使用されている。

【0003】

しかし、熱可塑性高分子は、一般に、燃えやすく、さらに燃焼時に有害なガスを生じるという欠点を有している。

それゆえ、難燃性が要求される用途において熱可塑性高分子を用いる場合は、通常、ハロゲン系およびリン系化合物に代表される難燃剤を添加することにより、上記の燃えやすいという欠点が補われている。

しかし、このような難燃剤は、燃焼時に有害なガスを生じるために、環境問題上から好ましくなく、さらに添加量によっては物性(機械特性、電気特性、耐熱性、耐候性)の低下を引き起こすという問題点を有する。

【0004】

熱可塑性高分子の難燃性、さらには成形性を向上させる手段の 1 つとして、熱可塑性高分子にシロキサン化合物を添加する方法が提案された。

しかし、この方法では、シロキサン化合物と熱可塑性高分子との相溶性が低い場合には、難燃性および成形性が十分に向上しなかったり、シロキサン化合物が表面にブリードするといった問題点があった。

## [Description of the Invention]

[0001]

## [Technological Field of Invention]

this invention regards manufacturing method of siloxane copolymer .

[0002]

## [Prior Art]

As for thermoplastic polymer , generally, it is a useful molding material in industrially which is used for plastic container , film , fiber , adhesive , extruded sheet etc.

Especially, terephthalic acid and/or isophthalic acid and carbonate component and 2 and 2 -bis polyester carbonate resin , which designates (4 -hydroxyphenyl ) propane (Alias:bisphenol A ) as main unit and polyester resin which designates terephthalic acid and/or isophthalic acid and bisphenol A as main unit have had the mechanical property , electrical property , heat resistance , dimensional stability , transparency which is superior, molded article is used widely .

[0003]

But, it has possessed deficiency that thermoplastic polymer , generally, is inflammable, furthermore when burning toxic gas causes.

Consequently, in application where flame resistance is required when it uses thermoplastic polymer , deficiency that is supplied description above is inflammable usually, by adding flame retardant which is represented in halogen type and the phosphorus type compound .

But, it possesses problem that flame retardant a this way, when burning in order to cause toxic gas , is not desirable from on environmental problem , furthermore with addition quantity causes decrease of property (mechanical property , electrical property , heat resistance , weather resistance ) .

[0004]

flame resistance , of thermoplastic polymer furthermore method which adds siloxane compound to thermoplastic polymer moldability as one of means which improves, was proposed.

But, with this method , when compatibility of siloxane compound and thermoplastic polymer is low, flame resistance or moldability do not improve in fully , there was a problem that siloxane compound bleed does in surface .

[0005]

このような問題点を解決する手段として、熱可塑性高分子にポリシロキサンを共重合する技術が提案されている。

例えば、特開平 2-196823 号公報、特開平 3-106937 号公報、および特開平 7-2999 号公報には、ビスフェノール類、ジカルボン酸ジクロライド、ホスゲン、およびフェノール末端ジメチルポリシロキサンを用いて界面重縮合法によるポリエステルカーボネート-シロキサン共重合体の製造方法が提案されている。

さらに、特開平 5-222173 号公報においても、フェノール末端ジメチルポリシロキサンを用いて界面重縮合法によるポリエステルカーボネート-シロキサン共重合体の製造方法が提案されている。

しかし、界面重縮合法においては、原料であるホスゲンおよび酸クロライドの入手が困難であり、そして塩化メチレンなどのハロゲン化合物を用いるため環境上好ましくないという問題点を有する。

[0006]

界面重縮合法における問題点を解決する手段の 1 つとして、特開平 4-91125 号公報には、ジカルボン酸ジエステル、ジオール、およびフェノール末端ジメチルポリシロキサンを用いて熔融重縮合法によるポリエステル-シロキサンプロック共重合体の製造方法が提案されている。

しかし、この方法においても、高価で特殊なケイ素化合物を用いるため、製造コストがかかり、そしてブロック共重合体であるため、シロキサンユニットの導入量を増加させると、相分離による物性低下が起こるなどの問題点がある。

[0007]

一方、Curry らは、ジオールおよびビス(アニリノ)ジフェニルシランから得られるシロキサン共重合体の合成方法を報告している(J. Appl. Polym. Sci., 9, 295(1965))。

この方法では、生成するポリマーが交互共重合体となるため、シロキサンの導入量を増加させることが可能である。

しかし、この方法では、高価で特殊なケイ素化合物を用いるため、製造コストがかかり、反応に長時間を要するなどの問題点がある。

[0005]

technology which copolymerizes polysiloxane to thermoplastic polymer as means which solves problem a this way, is proposed.

manufacturing method of polyester carbonate -siloxane copolymer is proposed to for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 196823disclosure , Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 106937disclosure , and Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-2999disclosure , with interfacial polymerization method making use of bisphenols , dicarboxylic acid dichloride , phosgene , and phenol end dimethyl polysiloxane .

manufacturing method of polyester carbonate -siloxane copolymer is proposed with interfacial polymerization method making use of the phenol end dimethyl polysiloxane furthermore, regarding Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-222173disclosure .

But, in order to use with difficultly available of phosgene and acid chloride which are a starting material regarding interfacial polymerization method , and methylene chloride or other halogen compound it possesses problem that on environment is not desirable.

[0006]

As one of means which solves problem in interfacial polymerization method , the manufacturing method of polyester -siloxane block copolymer is proposed to Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 91125disclosure , with melt condensation method making use of dicarboxylic acid diester , diol , and phenol end dimethyl polysiloxane .

But, regarding to this method, in order to use special silicon compound with expensive , when production cost catches, because and it is a block copolymer , introduced amount of the siloxane unit increases, there is a or other problem where property decrease happens with phase separation .

[0007]

Journal of Applied Polymer Science (0021 - 8995, JAPNAB ), 9,295 (1965). On one hand, as for Curry and others, reporting synthetic method of the siloxane copolymer which is acquired from diol and bis (anilino ) diphenylsilane , it is

With this method , because polymer which is formed becomes alternating copolymer , introduced amount of siloxane it increases it is possible .

But, there is a or other problem to which with this method , in order to use the special silicon compound with expensive , production cost catches, requires lengthy inreaction.



[0008]

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、上記従来のシロキサン系共重合体の製造方法の欠点を克服し、優れた難燃性および成形性を有するシロキサン系共重合体を得られるだけでなく、さらにハロゲン含有物および溶媒を使用せず、低コストで製造可能であり、かつ着色度が低いシロキサン系共重合体を得られる、商業的に有利な製造方法を提供することである。

[0009]

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を行った結果、エステル化またはエステル交換触媒の存在下、少なくとも1種のポリカーボネートおよび/またはジオールのジカーボネートと、必要に応じて少なくとも1種のジカルボン酸のジエステルと、特定のケイ素化合物を反応させる、シロキサン系共重合体の製造方法であって、上記反応の全体を通して反応温度を 300 deg C 以下とする、製造方法が、上記問題点を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

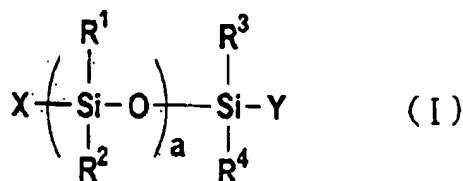
本発明の製造方法は新規であり、これにより上記目的が達成される。

[0010]

すなわち、本発明は、エステル化またはエステル交換触媒の存在下、少なくとも1種のポリカーボネートおよび/またはジオールのジカーボネートと、必要に応じて少なくとも1種のジカルボン酸のジエステルと、ケイ素化合物とを反応させる、シロキサン系共重合体の製造方法であって、上記ケイ素化合物が、以下の一般式(I)および/または(II)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種であり、そして上記反応の全体を通して反応温度を 300 deg C 以下とする、製造方法に関する：

[0011]

## 【化 6】



[0008]

## [Problems to be Solved by the Invention]

As for this invention, being something which can be made in order to solve problem of above-mentioned conventional, purpose to overcome the deficiency of manufacturing method of siloxane copolymer of above-mentioned conventional, siloxane copolymer which possesses flame resistance and moldability which are superior it is acquired not only, furthermore not to use halogen-containing matter or solvent, with low cost with producible, At same time it is siloxane copolymer where color is low to be acquired, to offer beneficial manufacturing method to commercial.

[0009]

## [Means to Solve the Problems]

As for these inventors, as for result of doing diligent research, Under existing of esterification or transesterification catalyst, dicarbonate of polycarbonate and/or diol of at least 1 kind and diester and specific silicon compound of dicarboxylic acid of according to need at least 1 kind it reacts, with manufacturing method of siloxane copolymer, reaction temperature is designated as 300 deg C or less through entirety of above-mentioned reaction, the manufacturing method, can solve above-mentioned problem, discovering, you completed this invention.

manufacturing method of this invention is achieved with novel, above-mentioned objective because of this.

[0010]

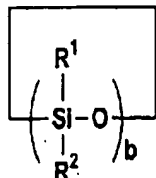
As for namely, this invention, under existing of esterification or transesterification catalyst, dicarbonate of polycarbonate and/or diol of at least 1 kind and diester and silicon compound of dicarboxylic acid of according to need at least 1 kind it reacts, with manufacturing method of siloxane copolymer, above-mentioned silicon compound, with at least 1 kind which is selected from group which consists of the compound which is displayed with General Formula (I) and/or (II) below, reaction temperature is designated as 300 deg C or less and through entirety of above-mentioned reaction, it regards manufacturing method:

[0011]

## [Chemical Formula 6]

[0012]

[化 7]



(II)

[0013]

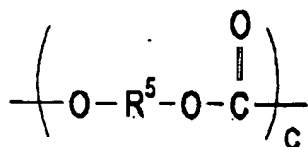
式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立して、水素原子、または、置換または非置換の有機基であり、 $X$  および  $Y$  は、それぞれ独立して、水素原子、または、置換または非置換の有機基であり、 $a$  は、0~5000 の整数であり、そして  $b$  は、3~20 の整数である。

[0014]

好適な実施態様においては、上記ポリカーボネートは、以下の一般式(III)で表される:

[0015]

[化 8]



(III)

[0016]

式中、 $R^5$  は、1~20 個の炭素原子を有する 2 価の炭化水素基、炭化水素基の水素原子の少なくとも一部が、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、およびフェノキシ基からなる群から選択される少なくとも 1 つで置換されている 1~20 個の炭素原子を有する 2 価の炭化水素基、あるいは  $R^6$ -Z- $R^7$  基(ここで、 $R^6$  および  $R^7$  は、2 価の芳香族炭化水素基であり、芳香族環の水素原子は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、またはフェノキシ基で置換されていてもよく、そして  $Z$  は、単結合、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、および 1~20 個の炭素原子を有する炭化水素基からなる群から選択される)であり、そして  $c$  は、1~5000 の整数である。

[0012]

[Chemical Formula 7]

[0013]

In Formula, as for  $R^{<sup>1</sup>}$ ,  $R^{<sup>2</sup>}$ ,  $R^{<sup>3</sup>}$  and  $R^{<sup>4</sup>}$ , becoming independent respectively, with organic group of hydrogen atom, or substituted or unsubstituted; as for the  $X$  and  $Y$ , becoming independent respectively, with organic group of hydrogen atom, or substituted or unsubstituted; as for  $a$ , and as for  $b$ , it is a integer 3- 20 with integer of 0 - 5000.

[0014]

Regarding preferred embodiment, above-mentioned polycarbonate is displayed with the general formula (III) below:

[0015]

[Chemical Formula 8]

[0016]

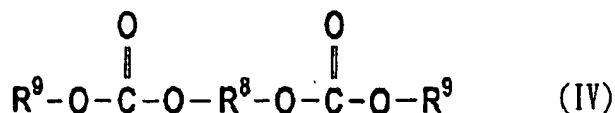
In Formula, as for  $R^{<sup>5</sup>}$ , at least portion of hydrogen atom of the hydrocarbon group; hydrocarbon group of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom; and as for the  $c$ , is integer 1 - 5000 with hydrocarbon group; or  $R^{<sup>6</sup>}$ -Z- $R^{<sup>7</sup>}$  basic (Here, as for  $R^{<sup>6</sup>}$  and  $R^{<sup>7</sup>}$ , with aromatic hydrocarbon group of dibasic, as for hydrogen atom of aromatic ring, becoming independent respectively, with halogen atom, hydrocarbon group, alkoxy group, or phenoxy group as for optionally substitutable, and  $Z$ , it is selected from group which consists of hydrocarbon group which possesses single bond, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, and 1- 20 carbon atom) of the dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom which are substituted with the at least one which is selected from group which consists of halogen atom, hydrocarbon group, alkoxy group, and phenoxy group.

[0017]

好適な実施態様においては、上記ジオールのジカーボネートは、以下の一般式(IV)で表される:

[0018]

[化 9]



[0019]

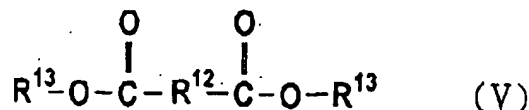
式中、 $\text{R}^8$ は、1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基;炭化水素基の水素原子の少なくとも一部が、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、およびフェノキシ基からなる群から選択される少なくとも1つで置換されている1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基;あるいは $\text{R}^{10}-\text{Z}-\text{R}^{11}$ 基(ここで、 $\text{R}^{10}$ および $\text{R}^{11}$ は、2価の芳香族炭化水素基であり、芳香族環の水素原子は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、またはフェノキシ基で置換されていてもよく、そしてZは、単結合、-O-、-S-、-SO-、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、および1~20個の炭素原子を有する炭化水素基からなる群から選択される)であり;そして $\text{R}^9$ は、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基である。

[0020]

好適な実施態様においては、上記ジカルボン酸のジエステルは、以下の一般式(V)で表される:

[0021]

[化 10]



[0022]

式中、 $\text{R}^{12}$ は、1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基;炭化水素基の水素原子の少なくとも一部が、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、およびフェノキシ基からなる群から選択される少なくとも1つで置換されている1~20個

[0017]

Regarding preferred embodiment, dicarbonate of above-mentioned diol is displayed with General Formula (IV) below:

[0018]

[Chemical Formula 9]

[0019]

In Formula, as for  $\text{R}^{>8<}$ , at least portion of hydrogen atom of the hydrocarbon group; hydrocarbon group of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom; and as for the  $\text{R}^{>9<}$ , is hydrocarbon group which possesses 1 - 20 carbon atom with hydrocarbon group; or the  $\text{R}^{>10<}-\text{Z}-\text{R}^{>11<}$  basic (Here, as for  $\text{R}^{>10<}$  and  $\text{R}^{>11<}$ , with aromatic hydrocarbon group of dibasic, as for hydrogen atom of aromatic ring, becoming independent respectively, with halogen atom, hydrocarbon group, alkoxy group, or phenoxy group as for optionally substitutable, and Z, it is selected from group which consists of hydrocarbon group which possesses single bond, -O-, -S-, -SO-,  $-\text{SO}_{>2<}-$ ,  $-\text{CO}-$ , and 1 - 20 carbon atom) of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom which is substituted with at least one which is selected from group which consists of halogen atom, hydrocarbon group, alkoxy group, and phenoxy group.

[0020]

Regarding preferred embodiment, diester of above-mentioned dicarboxylic acid is displayed with General Formula (V) below:

[0021]

[Chemical Formula 10]

[0022]

In Formula, as for  $\text{R}^{>12<}$ , at least portion of hydrogen atom of the hydrocarbon group; hydrocarbon group of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom; and as for the  $\text{R}^{>13<}$ , is hydrocarbon group which possesses 1 - 20 carbon atom with hydrocarbon group of the dibasic which

の炭素原子を有する 2 価の炭化水素基であり、そして R<sup>13</sup> は、1~20 個の炭素原子を有する炭化水素基である。

【0023】

好適な実施態様においては、上記ケイ素化合物は、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルジメチルシラン、ジメチルジフェニルシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、およびオクタフェニルシクロテトラシロキサンからなる群から選ばれる。

【0024】

好適な実施態様においては、上記ポリカーボネートは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリカーボネートである。

【0025】

好適な実施態様においては、上記ジオールのジカーボネートは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのビス(メチルカーボネート)または 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのビス(フェニルカーボネート)である。

【0026】

好適な実施態様においては、上記ジカルボン酸のジエステルは、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、およびナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチルからなる群から選ばれる。

【0027】

好適な実施態様においては、上記エステル化またはエステル交換触媒は、スズ系化合物である。

【0028】

好適な実施態様においては、上記エステル化またはエステル交換触媒は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、カドミウム、チタン、ジルコニウム、スズ、アンチモン、鉛、マンガン、コバルトからなる群から選ばれる金属の、酢酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物、アルコール、およびフェノレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。

【0029】

好適な実施態様においては、上記エステル化またはエステル交換触媒は、上記生成するシロキサン系共重合体 100 重量部に対して、0.0001~1

possesses 1 - 20 carbon atom which are substituted with the at least one which is selected from group which consists of halogen atom , hydrocarbon group , alkoxy group , and phenoxy group .

【0023】

Regarding preferred embodiment , above-mentioned silicon compound is chosen from the group which consists of dimethyl polysiloxane , methylphenyl polysiloxane , dimethoxy dimethylsilane , dimethoxy diphenylsilane , octamethylcyclotetrasiloxane , and octa phenyl cyclotetrasiloxane .

【0024】

Regarding preferred embodiment , above-mentioned polycarbonate , 2 and 2 -bis is the polycarbonate of (4 -hydroxyphenyl ) propane .

【0025】

Regarding preferred embodiment , dicarbonate of above-mentioned diol , 2 and 2-bis bis of (4 -hydroxyphenyl ) propane (methyl carbonate ) or 2 and 2 -bis is bis (phenyl carbonate ) of (4 -hydroxyphenyl ) propane .

【0026】

Regarding preferred embodiment , diester of above-mentioned dicarboxylic acid is chosen from group which consists of dimethyl terephthalate , dimethyl isophthalate , and naphthalene -2, 6-dicarboxylic acid dimethyl .

【0027】

Regarding preferred embodiment , above-mentioned esterification or transesterification catalyst is tin compound .

【0028】

Regarding preferred embodiment , above-mentioned esterification or transesterification catalyst is at least 1 kind which is chosen, from acetate , carbonate , borate , oxide , hydroxide , hydride , alcoholate , of metal which is chosen from group which consists of lithium , sodium , potassium , magnesium , calcium , barium , strontium , zinc , cadmium , titanium , zirconium , tin , antimony , lead , manganese , cobalt and group which consists of phenolate .

【0029】

Regarding preferred embodiment , above-mentioned esterification or transesterification catalyst 0.0001 - 1 part by weight is used in description above vis-a-vis siloxane copolymer

重量部使用される。

【0030】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0031】

本発明に用いられるケイ素化合物は、好ましくは、上記一般式(I)および/または(II)で表される。

ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立して、水素原子、または、置換または非置換の有機基であり、X および Y は、それぞれ独立して、水素原子、または、置換または非置換の有機基であり、a は、0-5000 の整数であり、そして b は、3-20 の整数である。

置換または非置換の有機基としては、1-20 個の炭素原子を有する炭化水素基(ここで、炭化水素基の水素原子の少なくとも一部が、それぞれ独立して、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基、アンモニウム塩を含む基、アルキルアミノ基、カルボキシ基、エステル基、ポリエーテル基、エポキシ基、ビニル基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、メルカプト基、イソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基で置換されていてもよい。)、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基、アンモニウム塩を含む基、アルキルアミノ基、カルボキシ基、エステル基、ポリエーテル基、エポキシ基、ビニル基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、アリル基、アクリル基。

メタクリル基、メルカプト基、イソシアネート基などが挙げられる。

【0032】

上記ケイ素化合物の具体例としては、以下に示すものが挙げられる。

例えば、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、5-ヘキセニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、シクロヘキシル

100parts by weight which is formed.

【0030】

[Embodiment of the Invention]

You explain in detail below, concerning this invention .

【0031】

silicon compound which is used for this invention is displayed with preferably , above-mentioned General Formula (I ) and/or (II ).

Here, as for  $R^{<sup>1</sup>}$ ,  $R^{<sup>2</sup>}$ ,  $R^{<sup>3</sup>}$  and  $R^{<sup>4</sup>}$ , becoming independent respectively, with organic group of hydrogen atom , or substituted or unsubstituted ; as for the X and Y , becoming independent respectively, with organic group of hydrogen atom , or substituted or unsubstituted ; as for a,; and as for b, it is a integer 3- 20 with integer of 0 - 5000.

As organic group of substituted or unsubstituted , hydrocarbon group which possesses 1 - 20 carbon atom (Here, hydrogen atom of hydrocarbon group part becoming independent, at least respectively, basis and alkyl amino group , carboxyl group , ester group , polyether group , epoxy group , vinyl group , vinyl ether group , vinyl ester basis which include hydroxy group , halogen atom , alkoxy group , phenoxy group , amino group , ammonium salt , in basis of at least 1 kind which is chosen from group which consists of allyl group , acrylic group , methacrylyl group , mercapto group , isocyanate group optionally substitutable . ), basis and alkyl amino group , carboxyl group , ester group , polyether group , epoxy group , vinyl group , vinyl ether group , vinyl ester basis which include hydroxy group , halogen atom , alkoxy group , phenoxy group , amino group , ammonium salt , allyl group , acrylic group .

You can list methacrylyl group , mercapto group , isocyanate group etc.

【0032】

As embodiment of above-mentioned silicon compound , you can list those which are shown below.

for example dimethoxy dimethylsilane , diethoxy dimethylsilane , octadecyl trimethoxysilane , octadecyl triethoxysilane , octadecyl methyl dimethoxy silane , vinyl methyl diethoxy silane , vinyl trimethoxysilane , vinyl triethoxysilane , 5-hexenyl trimethoxysilane , methylphenyl dimethoxy silane , methylphenyl diethoxy silane , biphenyl dimethoxy silane , diphenyl diethoxy silane , phenyl trimethoxysilane , phenyl triethoxysilane , cyclohexyl methyl dimethoxy silane , N- (2 -aminoethyl ) - 3 -aminopropyl methyl dimethoxy silane , 3- aminopropyl triethoxysilane , 3-

メチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどのアルコキシシラン類、ジフェニルシラン、ジフェニルシランジオールなどのフェニルシラン類、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンなどの環状シロキサン類、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、ヘキサデカメチルヘプタシロキサン、オクタデカメチルオクタシロキサン、エイコサメチルエニアシロキサン、ドコサメチルデカシロキサン、3,3-ジフェニルヘキサメチルトリシロキサン、シロキサンオリゴマー類、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、メタクリル変性ポリシロキサン、クロロアルキル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルコール変性ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、フェノール変性ポリシロキサン、カルボキシ変性ポリシロキサン、メルカプト変性ポリシロキサンなどのポリシロキサンが挙げられる。

これらのケイ素化合物は単独で用いても良く、また混合して用いても良い。

【0033】

これらのうち、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサンが好ましい。

【0034】

本発明に用いられるポリカーボネートは、好ましくは、上記一般式(III)で表される。

ここで、 $R^1$ は、1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基；炭化水素基の水素原子の少なくとも一部が、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、およびフェノキシ基からなる群から選択される少なくとも1つで置換されている1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基；あるい

chloropropyl methyl dimethoxy silane, (3-glycidoxy propyl) methyl diethoxy silane, 3-methacryloxy propyl methyl dimethoxy silane or other alkoxy silane, diphenylsilane, diphenylsilane diol or other phenyl silanes, hexamethyl cyclo tri siloxane, hexa phenyl cyclo tri siloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, octa phenyl cyclotetrasiloxane, 1, 3, 5, 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane, 1, 3, 5, 7-tetra vinyl tetramethyl cyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane or other cyclic siloxane, hexamethyl disiloxane, octa methyl tri siloxane, decamethyl tetra siloxane, dodeca methyl penta siloxane, tetradeca methyl hexasiloxane, hexadeca methyl hepta siloxane, octadeca methyl octa siloxane, [eikosamechirueniashirokisan], [dokosamechirudekashirokisan], you can list 3 and 3-biphenyl hexamethyl tri siloxane, siloxane oligomers, dimethyl polysiloxane, methylphenyl polysiloxane, biphenyl polysiloxane, alkyl modified polysiloxane, methacryl modified polysiloxane, chloro alkyl modified polysiloxane, fluorine modified polysiloxane, polyether modified polysiloxane, alcohol modification polysiloxane, amino modified polysiloxane, epoxy modified polysiloxane, phenol modified polysiloxane, carboxy-modified polysiloxane, mercapto modified polysiloxane or other polysiloxane.

It is good using these silicon compound with alone, in addition mixing, using it is good.

【0033】

Among these, dimethyl polysiloxane, methylphenyl polysiloxane, dimethoxy dimethylsilane, dimethoxy diphenylsilane, octamethylcyclotetrasiloxane, octa phenyl cyclotetrasiloxane is desirable.

【0034】

polycarbonate which is used for this invention is displayed with preferably, above-mentioned general formula (III) (III).

Here, as for  $R^{<sup>5</sup>}$ , at least portion of hydrogen atom of hydrocarbon group; hydrocarbon group of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom; and as for c, is integer 1 - 5000 with hydrocarbon group; or  $R^{<sup>6</sup>}$ -Z- $R^{<sup>7</sup>}$  basic (Here, as for  $R^{<sup>6</sup>}$  and  $R^{<sup>7</sup>}$ , with aromatic

は  $R^6-Z-R^7$  基(ここで、 $R^6$  および  $R^7$  は、2 価の芳香族炭化水素基であり、芳香族環の水素原子は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、またはフェノキシ基で置換されていてもよく、そして  $Z$  は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、および 1~20 個の炭素原子を有する炭化水素基からなる群から選択される)であり;そして  $c$  は、1~5000 の整数である。

## [0035]

上記ポリカーボネートの具体例としては、以下に示すジオールに由来するポリカーボネートが挙げられる。

例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名:ビスフェノール A)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(別名:ビスフェノール TMC)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、テトラブロモビスフェノール A、テトラクロロビスフェノール A、ジヒドロキシジフェニル、ハイドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセン、フェノールフタレイン、フルオレセイン、2,2'-ジヒドロキシ-1,1-ジナフチルメタン、4,4'-ジヒドロキシジナフチルなどの芳香族ジオールに由来するポリカーボネート、そしてエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオールなどの脂肪族ジオールに由来するポリカーボネートなどが挙げられる。

これらのポリカーボネートは、単独で用いても良く、また混合して使用しても良い。

## [0036]

本発明に用いられるポリカーボネートのうち、ビスフェノール A に由来するポリカーボネートが好

hydrocarbon group of dibasic, as for hydrogen atom of aromatic ring, becoming independent respectively, with halogen atom, hydrocarbon group, alkoxy group, or phenoxy group as for optionally substitutable, and  $Z$ , it is selected from group which consists of hydrocarbon group which possesses single bond,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_{2-}$ ,  $-CO-$ , and 1-20 carbon atom) of dibasic which possesses 1-20 carbon atom which are substituted with at least one which is selected from group which consists of halogen atom, hydrocarbon group, alkoxy group, and phenoxy group.

## [0035]

As embodiment of above-mentioned polycarbonate, you can list polycarbonate which derives in diol which is shown below.

for example 2, 2-bis (4 -hydroxyphenyl ) propane (Alias: bisphenol A ), bis (4 -hydroxyphenyl ) methane, bis (4 -hydroxy -3, 5-dimethylphenyl ) methane, bis (4 -hydroxy -3, 5-dichlorophenyl ) methane, 1, 1-bis (4 -hydroxyphenyl ) cyclohexyl methane, 1, 1-bis (4 -hydroxyphenyl ) ethane, 1, 1-bis (4 -hydroxyphenyl ) - 1 -phenylethane, 1, 1-bis (4 -hydroxyphenyl ) - 3, 3 and 5 -trimethylcyclohexane (Alias: bisphenol TMC ), 4 and 4' -dihydroxy diphenylether, bis (4 -hydroxy -3, 5-dimethylphenyl ) ether, bis (4 -hydroxyphenyl ) sulfone, bis (4 -hydroxy -3, 5-dimethylphenyl ) sulfone, 4, 4' -dihydroxy benzophenone, 2, 2-bis (4 -hydroxy -3, 5-dimethylphenyl ) propane, tetrabromobisphenol A, tetrachloro bisphenol A, dihydroxy biphenyl, hydroquinone, resorcinol, dihydroxy naphthalene, dihydroxy anthracene, phenolphthalein (INN4575 ), you can list polycarbonate, which derives in fluorescein, 2, 2' -dihydroxy -1, 1-dinaphthyl methane, 4, 4' -dihydroxy dinaphthyl or other aromatic diol and polycarbonate etc which derives in ethyleneglycol, propylene glycol, tetramethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, 1, 3- propanediol, 1, 2- propanediol, 1, 4- butanediol, 1, 3- butanediol, 1, 2- butanediol, 1, 6-hexanediol, 1, 10-decanediol or other aliphatic diol.

It is good using these polycarbonate, with alone, in addition mixing, using it is good.

## [0036]

Among polycarbonate which are used for this invention, polycarbonate which derives in bisphenol A is desirable.

ましい。

[0037]

本発明に用いられるジオールのジカーボネートは、好ましくは、上記一般式(IV)で表される。

ここで、 $R^8$ は、1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基;炭化水素基の水素原子の少なくとも一部が、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、およびフェノキシ基からなる群から選択される少なくとも1つで置換されている1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基;あるいは $R^{10}$ -Z- $R^{11}$ 基(ここで、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、2価の芳香族炭化水素基であり、芳香族環の水素原子は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、またはフェノキシ基で置換されていてもよく、そしてZは、単結合、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、および1~20個の炭素原子を有する炭化水素基からなる群から選択される)であり;そして $R^9$ は、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基である。

[0038]

上記ジオールのジカーボネートの具体例としては、以下に示すものが挙げられる。

例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名:ビスフェノール A)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、テトラブロモビスフェノール A、テトラクロロビスフェノール A、ジヒドロキシジフェニル、ハイドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセン、フェノールフタレイン、フルオレsein、2,2'-ジヒドロキシ-1,1-ジナフチルメタン、4,4'-ジヒドロキシジナフチルなどの芳香族ジオール、またエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-プロパンジ

polycarbonate which derives in bisphenol A is desirable.

[0037]

dicarbonate of diol which is used for this invention is displayed with preferably, above-mentioned General Formula (IV).

Here, as for  $R^{<sup>8</sup>}$ , at least portion of hydrogen atom of hydrocarbon group; hydrocarbon group of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom,; and as for  $R^{<sup>9</sup>}$ , is the hydrocarbon group which possesses 1 - 20 carbon atom with hydrocarbon group; or  $R^{<sup>10</sup>}$ -Z- $R^{<sup>11</sup>}$  basic (Here, as for  $R^{<sup>10</sup>}$  and  $R^{<sup>11</sup>}$ , with aromatic hydrocarbon group of dibasic, as for hydrogen atom of aromatic ring, becoming independent respectively, with halogen atom, hydrocarbon group, alkoxy group, or phenoxy group as for optionally substitutable, and Z, it is selected from group which consists of hydrocarbon group which possesses single bond, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, and 1 - 20 carbon atom) of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom which are substituted with at least one which is selected from group which consists of the halogen atom, hydrocarbon group, alkoxy group, and phenoxy group.

[0038]

As embodiment of dicarbonate of above-mentioned diol, you can list those which are shown below.

for example 2, 2- bis (4 -hydroxyphenyl) propane (Alias: bisphenol A), bis (4 -hydroxyphenyl) methane, bis (4 -hydroxy -3, 5-dimethylphenyl) methane, bis (4 -hydroxy -3, 5-dichlorophenyl) methane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl) cyclohexyl methane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl) ethane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl) - 1 -phenylethane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl) - 3, 3 and 5 -trimethylcyclohexane, 4, 4'& -dihydroxy diphenylether, bis (4 -hydroxy -3, 5-dimethylphenyl) ether, bis (4 -hydroxyphenyl) sulfone, bis (4 -hydroxy -3, 5-dimethylphenyl) sulfone, 4, 4'& -dihydroxy benzophenone, 2, 2- bis (4 -hydroxy -3, 5-dimethylphenyl) propane, tetrabromobisphenol A, tetrachloro bisphenol A, dihydroxy biphenyl, hydroquinone, resorcinol, dihydroxy naphthalene, dihydroxy anthracene, phenolphthalein (INN4575), bis of fluorescein, 2, 2'& -dihydroxy -1, 1- dinaphthyl methane, 4, 4'& -dihydroxy dinaphthyl or other aromatic diol, and ethyleneglycol, propylene glycol, tetramethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, 1, 3- propanediol, 1, 2- propanediol, 1, 4- butanediol, 1, 3- butanediol, 1, 2- butanediol, 1, 6-hexanediol, 1, 10-decanediol or other aliphatic diol (methyl carbonate), bis (ethyl carbonate), bis (propyl carbonate), bis (butyl carbonate), bis (cyclo hexyl carbonate), you can list bis (phenyl carbonate) etc.



オール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオールなどの脂肪族ジオールの、ビス(メチルカーボネート)、ビス(エチルカーボネート)、ビス(プロピルカーボネート)、ビス(ブチルカーボネート)、ビス(シクロヘキシルカーボネート)、ビス(フェニルカーボネート)などが挙げられる。

これらのジオールのジカーボネートは、単独で用いても良く、また混合して使用しても良い。

【0039】

本発明に用いられるジオールのジカーボネートのうち、ビスフェノール A のビス(メチルカーボネート)およびビスフェノール A のビス(フェニルカーボネート)が好ましい。

【0040】

本発明に用いられるジカルボン酸のジエステルは、好ましくは、上記一般式(V)で表される。

ここで、 $R^{12}$  は、1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基;炭化水素基の水素原子の少なくとも一部が、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、およびフェノキシ基からなる群から選択される少なくとも1つで置換されている1~20個の炭素原子を有する2価の炭化水素基であり;そして  $R^{13}$  は、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基である。

【0041】

上記ジカルボン酸のジエステルの具体例としては、以下に示すものが挙げられる。

例えば、テレフタル酸、メキシテレフタル酸、エトキシテレフタル酸、フルオロテレフタル酸、クロロテレフタル酸、メチルテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、メキシイソフタル酸、メチルイソフタル酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-3,3'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、3-メチルアゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,5-デカヒドロナフタレンジカル

carbonate), you can list bis (phenyl carbonate) etc.

It is good using dicarbonate of these diol, with alone, in addition mixing, using it is good.

【0039】

Among dicarbonate of diol which is used for this invention, bis of bisphenol A (methyl carbonate) and bis (phenyl carbonate) of bisphenol A is desirable.

【0040】

diester of dicarboxylic acid which is used for this invention is displayed with preferably, above-mentioned General Formula (V).

Here, as for  $R^{12}$ , at least portion of hydrogen atom of hydrocarbon group; hydrocarbon group of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom; and as for  $R^{13}$ , is the hydrocarbon group which possesses 1 - 20 carbon atom with hydrocarbon group of dibasic which possesses 1 - 20 carbon atom which are substituted with at least one which is selected from group which consists of halogen atom, hydrocarbon group, alkoxy group, and phenoxy group.

【0041】

As embodiment of di S. L. of above-mentioned dicarboxylic acid, you can list those which are shown below.

You can list for example terephthalic acid, methoxy terephthalic acid, ethoxy terephthalic acid, fluoro terephthalic acid, chloro terephthalic acid, methyl terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, methoxy isophthalic acid, methyl isophthalic acid, diphenylmethane -4, 4'-dicarboxylic acid, diphenylmethane -3, 3'-dicarboxylic acid, diphenylether -4, 4'-dicarboxylic acid, biphenyl -4, 4'-dicarboxylic acid, naphthalene -1, 4-dicarboxylic acid, naphthalene -1, 5-dicarboxylic acid, naphthalene -2, 6-dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecane dicarboxylic acid, 3-methyl azelaic acid or other aliphatic dicarboxylic acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 3-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 2-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 3-cyclopentane dicarboxylic acid, 1, 5-decahydro naphthalenedicarboxylic

ボン酸、2,6-デカヒドロナフタレンジカルボン酸、2,7-デカヒドロナフタレンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの、ジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル、ジブチルエステル、ジシクロヘキシルエステル、ジフェニルエステルなどが挙げられる。

これらのジカルボン酸のジエステルは、単独で用いても良く、また混合して使用しても良い。

[0042]

本発明に用いられるジカルボン酸のジエステルのうち、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチルが好ましい。

[0043]

本発明に用いられる触媒としては、公知のエステル化またはエステル交換触媒が使用され得る。

これらの触媒としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛、カドミウム、チタン、ジルコニウム、スズ、アンチモン、鉛、マンガン、コバルトなどの金属の、酢酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物、アルコラート、フェノラートなどが挙げられる。

これらのエステル化またはエステル交換触媒は、単独で用いてもよく、また混合して使用してもよい。

[0044]

これらのうち、スズ系化合物が好ましく、例えば、アシル第一スズ、テトラアシル第二スズ、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズラウレート、ジメチルスズマレート、スズジオクタノエート、スズテトラアセテート、塩化第一スズ、塩化第二スズ、酢酸第一スズ、トリクロロブチルスズ、ジクロロジブチルスズ、酸化第一スズ、酸化第二スズが挙げられる。

[0045]

これらの触媒の使用量は、特に制限されないが、生成されるシロキサン系共重合体 100 重量部に対して、好ましくは 0.0001~1.0 重量部、より好ましくは 0.0005~0.1 重量部が使用される。

使用する触媒が、0.0001 重量部未満では、反応が十分に進行せず、そして 1.0 重量部より多ければ、生成するポリマーの着色が激しくなり、耐加水分解性などの物性が低下する。

acid, 2, 6-deca hydro naphthalenedicarboxylic acid, 2, 7-deca hydro naphthalenedicarboxylic acid or other alicyclic dicarboxylic acid or other, dimethyl ester, diethyl ester, dipropyl ester, dibutyl ester, dicyclohexyl ester, biphenyl ester etc.

It is good using diester of these dicarboxylic acid, with alone, in addition mixing, using it is good.

[0042]

Among diester of dicarboxylic acid which is used for this invention, dimethyl terephthalate, dimethyl isophthalate, naphthalene -2, 6-dicarboxylic acid dimethyl is desirable.

[0043]

esterification or transesterification catalyst of public knowledge can be used as catalyst which is used for the this invention.

As these catalyst, you can list, acetate, carbonate, borate, oxide, hydroxide, hydride, alcoholate, phenolate etc of lithium, sodium, potassium or other alkali metal, magnesium, calcium, barium, strontium or other alkaline earth metal, zinc, cadmium, titanium, zirconium, tin, antimony, lead, manganese, cobalt or other metal.

It is possible to use these esterification or transesterification catalyst, with alone, in addition mixing, to use it is possible.

[0044]

Among these, tin compound is desirable, can list for example acyl stannous, tetra acyl second tin, dibutyl tin oxide, dibutyl tin diacetate, dibutyl tin laurate, dimethyl tin malate, tin dioctanoate, tin tetra acetate, tin (I) chloride, tin (IV) chloride, acetic acid stannous, trichloro butyl tin, dichloro dibutyl tin, tin (II) oxide, ditin oxide.

[0045]

amount used of these catalyst is not restricted especially. preferably 0.0001~1.0 parts by weight, more preferably 0.0005~0.1 parts by weight is used vis-a-vis siloxane copolymer 100 parts by weight which is formed.

If catalyst which you use, under 0.0001 parts by weight, reaction does not advance to fully and is more than 1.0 parts by weight, coloration of the polymer which is formed becomes extreme, hydrolysis resistance or other property decreases

[0046]

本発明においては、異なる温度での 2 段階の工程で反応を行うことが好ましい。

[0047]

本発明において、ポリカーボネートを出発原料として用いる場合、第 1 工程では、ポリカーボネートとジカルボン酸のジエステルとケイ素化合物との解重合およびエステル交換反応が生じ、シロキサン系オリゴマーが生成する。

第 2 工程では、減圧下で、さらにエステル交換が進行し、高分子量のシロキサン系共重合体が得られる。

[0048]

ポリカーボネートの代わりにジオールのジカーボネートを出発原料として用いた場合は、第 1 工程でジオールのジカーボネートとジカルボン酸のジエステルとをエステル交換反応させると同時に、この生成物とケイ素化合物とをエステル交換反応させて、シロキサン系オリゴマーを生成させる。

さらに、第 2 工程で減圧下とすることにより、高分子量のシロキサン系共重合体が得られる。

[0049]

さらに、ジカルボン酸のジエステルを用いない場合は、第 1 工程でポリカーボネートおよび/またはジオールのジカーボネートとケイ素化合物とのエステル交換反応が生じ、第 2 工程で減圧下とすることにより、高分子量のシロキサン系共重合体が得られる。

[0050]

本発明は、上記反応の全体を通して、その反応温度を 300 deg C 以下とすることを特徴とする。

各工程の反応温度は、300 deg C 以下であれば特に制限されないが、第 1 工程の反応温度は、好ましくは 200~280 deg C、より好ましくは 240~260 deg C である。

第 2 工程の反応温度は、好ましくは 250~290 deg C である。

第 2 工程では、上記温度に加熱すると同時に減圧下(0.05~1.0 torr)で行わせる。

反応全体において、反応温度が 300 deg C より高い場合は、ポリマー生成物の着色が激しくな

decreases.

[0046]

Regarding to this invention, it reacts 2 -stage with step with the temperature which differs, it is desirable .

[0047]

Regarding to this invention, when polycarbonate it uses, as starting material with 1 st step , of polycarbonate and depolymerization and transesterification of diester and the silicon compound of dicarboxylic acid occur, siloxane oligomer forms.

With 2 nd step , under vacuum , furthermore ester exchange advances, the siloxane copolymer of high molecular weight is acquired.

[0048]

When in place of polycarbonate dicarbonate of diol case it uses as the starting material , dicarbonate of diol and diester of dicarboxylic acid transesterification itdoes with 1 st step , simultaneously, transesterification doing this product and the silicon compound , it forms siloxane oligomer .

Furthermore, siloxane copolymer of high molecular weight is acquired by making under vacuum with 2 nd step .

[0049]

Furthermore, when diester of dicarboxylic acid is not used, transesterification of the dicarbonate and silicon compound of polycarbonate and/or diol occurs with 1 st step , siloxane copolymer of high molecular weight is acquired by making under vacuum with 2 nd step .

[0050]

this invention designates reaction temperature as 300 deg C or less through entirety of above-mentioned reaction, it makes feature.

reaction temperature of each step is not restricted, if they are 300 deg C orless, especially. reaction temperature of 1 st step is preferably 200~280 deg C, more preferably 240~260 deg C.

reaction temperature of 2 nd step is preferably 250~290 deg C.

With 2 nd step , when it heats to above-mentioned temperature , it doessimultaneously with (0.05 - 1.0 torr ) under vacuum .

In reaction entirety , when reaction temperature is higher than 300 deg C,coloration of polymer production ones becomes

る。

さらに、第 1 工程の反応温度が 200 deg C より低い場合、および第 2 工程の反応温度が 250 deg C より低い場合は、反応が十分に進行しない。

しかし、本発明においては、反応工程全体の反応温度さえ 300 deg C 以下とすれば、上記 2 段階工程での反応に限定されるものではない。

#### [0051]

本発明においては、各反応成分の使用量および反応条件を適宜調節することによって、種々のシロキサン系共重合体を製造することができる。

すなわち、本発明の製造方法において、ジカルボン酸のジエステルを使用した場合、ポリカーボネートおよび/またはジオールのジカーボネートの(繰返し単位)1 モルに対して、ジカルボン酸のジエステルおよびケイ素化合物の合計で 1 モル以上の割合で使用すると、カーボネート部分は完全に反応し、その結果カーボネート部分は消失し、ポリエステル-シロキサン系共重合体が生成する。

それに対して、ポリカーボネートおよび/またはジオールのジカーボネートの(繰返し単位)1 モルに対して、ジカルボン酸のジエステルおよびケイ素化合物の合計で 1 モル未満の割合で使用すると、カーボネート部分は完全には反応せず、その結果カーボネート部分が残存するために、ポリエステルカーボネート-シロキサン系共重合体が生成する。

さらに、ジカルボン酸のジエステルを使用しない場合には、ポリカーボネートおよび/またはジオールのジカーボネートの(繰返し単位)1 モルに対してケイ素化合物を 1 モル以上使用すると、カーボネート部分は完全に反応し、その結果、カーボネート部分は消失し、ポリオール-シロキサン系共重合体が生成する。

それに対して、ポリカーボネートおよび/またはジオールのジカーボネートの(繰返し単位)1 モルに対してケイ素化合物を 1 モル未満使用すると、カーボネート部分は完全に反応せず、その結果、カーボネート部分が残存するために、ポリカーボネート-シロキサン系共重合体が生成する。

#### [0052]

本発明においては、適当な補助溶媒、例えば、ジフェニルエーテル、ビフェニル、置換されたシ

extreme.

Furthermore, when reaction temperature of 1 st step is lower than 200 deg C, and case reaction temperature of 2 nd step is lower than 250 deg C, reaction does not advance to fully .

But, regarding to this invention, if only reaction temperature of reaction process entirely it makes 300 deg C or less, it is not something where with description above 2-stage step are limited in reaction.

#### [0051]

Regarding to this invention, it can produce various siloxane copolymer you adjust the amount used and reaction condition of each reactant appropriately with .

In manufacturing method of namely, this invention , when diester of dicarboxylic acid is used, when with diester of dicarboxylic acid and total of silicon compound you use a ratio of 1 mole or more vis-a-vis (repeat unit ) 1 mole of dicarbonate of polycarbonate and/or diol , the carbonate portion reacts completely, as a result carbonate portion disappears, polyester -siloxane copolymer forms.

Vis-a-vis that, vis-a-vis (repeat unit ) 1 mole of dicarbonate of polycarbonate and/or diol , when with diester of dicarboxylic acid and total of silicon compound you use a ratio under 1 mole , carbonate portion it does not react to perfection, as a result because carbonate portion remains, polyester carbonate -siloxane copolymer forms.

Furthermore, when diester of dicarboxylic acid is not used, when silicon compound 1 mole or more is used vis-a-vis (repeat unit ) 1 mole of dicarbonate of polycarbonate and/or diol , the carbonate portion reacts completely, as a result, carbonate portion disappears, polyol -siloxane copolymer forms.

When silicon compound under 1 mole is used vis-a-vis that, vis-a-vis (repeat unit ) 1 mole of dicarbonate of polycarbonate and/or diol , carbonate portion it does not react completely, as a result, because carbonate portion remains, polycarbonate -siloxane copolymer forms.

#### [0052]

Regarding to this invention, suitable auxiliary solvent , for example diphenylether , biphenyl , making use of

クロヘキサン、デカヒドロナフタレン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼンなどを用いてもよい。

あるいは、生成するポリマーと相溶化しない非溶剤、例えば、ポリ(フッ化アルキレンオキシド)を用いてもよい。

【0053】

本発明の製造方法により得られるシロキサン共重合体は、ペレット化(チップ化)してから成形してもよく、あるいは押出機などを用いて所望の形状に成形することもできる。

【0054】

さらに、本発明の製造方法により得られるシロキサン共重合体は、公知の他の樹脂とブレンドすることも可能であり、かつ必要に応じて添加剤を加えてもよい。

【0055】

上記公知の他の樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマーなどが挙げられ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホンなどが挙げられる。

【0056】

上記添加剤としては、上記触媒のほかに、安定剤、顔料、染料、蛍光増白剤、核剤、重合促進剤、充填剤、補強剤(例えば、ガラス繊維、炭素繊維)などを重合時あるいは生成したポリマーに添加することも可能である。

【0057】

さらに、本発明の製造方法により得られる共重合体は、難燃性樹脂組成物の主成分として、あるいは公知の他の樹脂の難燃性を向上させるための難燃剤として用いることができる。

本発明の製造方法により得られる共重合体を難燃性樹脂組成物の主成分として用いる場合、組成物中、本発明の製造方法により得られる高分子量の共重合体(重量平均分子量として、10000~300000 程度が好ましい)を少なくとも 30 重量%含有するのが好ましい。

一方、本発明の共重合体を難燃剤として用いる場合、組成物中、本発明の製造方法により得られる低分子量の共重合体(重量平均分子量として、2000~20000 程度が好ましい)を 1 重量%から

cyclohexane , deca hydro naphthalene , 1, 2, 4, 5-tetramethyl benzene etc which is substituted it is good.

Or, polymer and compatibilization which are formed making use of nonsolvent , for example poly (fluoride alkylene oxide ) which is not done it is good.

【0053】

After siloxane copolymer which is acquired by manufacturing method of this invention (making into a chip ) the pelletizing it is possible also to be possible to form, or making use of the extruder etc in desired shape to form.

【0054】

Furthermore, siloxane copolymer which is acquired by manufacturing method of this invention also being possible to blend with other resin of public knowledge , at the same time including according to need additive is good.

【0055】

As other resin of above-mentioned public knowledge , you can list the thermoplastic resin , thermosetting resin , elastomer etc of public knowledge , can list for example polyethylene , polypropylene , polystyrene , polymethylmethacrylate , polyamide , polycarbonate , polyester , polyphenylene oxide , polysulfone etc.

【0056】

As above-mentioned additive , to other than above-mentioned catalyst , stabilizer , pigment , dye , fluorescent whitener , nucleating agent , polymerization promoter , filler , reinforcing agent (for example glass fiber , carbon fiber ) etc when polymerizing or also it is possible to add to polymer which is formed.

【0057】

Furthermore, or can use flame resistance of other resin of public knowledge the copolymer which is acquired by manufacturing method of this invention as main component of the flame resistant resin composition , as flame retardant in order to improve.

When copolymer which is acquired by manufacturing method of this invention it uses, as main component of flame resistant resin composition it is desirable 30 weight % to contain copolymer (As weight average molecular weight , 10000 - 300000 extent are desirable. ) of high molecular weight which is acquired in composition , by manufacturing method of the this invention at least.

On one hand, when copolymer of this invention it uses, as flame retardant the copolymer (As weight average molecular weight , 2000 - 20000 extent are desirable. ) of low molecular weight which is acquired in composition , by manufacturing

30 重量%未満含有するのが好ましい。

本発明の製造方法により得られる共重合体の分子量の調節は、触媒の量など公知の方法により調節され得る。

【0058】

本発明の製造方法により得られるシロキサン系共重合体は、難燃性、成形加工性、離型性および表面滑性に優れており、さらに他の優れた特性を維持しつつ難燃性に特に優れる。

【0059】

本発明の製造方法により得られるシロキサン系共重合体は、形状のある物品、繊維、フィラメント、フィルムなどの製造のために幅広く使用できる。

本発明の製造方法により得られるシロキサン系共重合体は、共重合体自身が有する優れた難燃性、成形加工性、離型性および表面滑性を利用し、さらに高い耐熱性、強靱性、耐加水分解性、耐クリープ性などが要求される物品に好適である。

例えば、家電分野、照明分野、および自動車分野における物品に特に好適である。

【0060】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において、適宜変更実施可能なものである。

【0061】

なお、ポリマーの特性は以下に示す方法に従って測定した。

【0062】

(1)ポリマーの重量平均分子量(Mw)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。

Waters 社製 510 型 GPC システムを用いて、クロロホルムを移動相とし、ポリマー濃度 2mg/ml でカラム温度 35 deg C にて測定した。

method of this invention it is desirable under 30 weight % to contain from 1 weight %.

Adjustment of molecular weight of copolymer which is acquired by the manufacturing method of this invention can adjust by known method such as quantity of catalyst .

[0058]

While siloxane copolymer which is acquired by manufacturing method of this invention being superior in flame resistance , molding property , mold release property , and surface slipperiness furthermore maintaining the characteristic where other things are superior especially it is superior in the flame resistance .

[0059]

widely you can use siloxane copolymer which is acquired by manufacturing method of this invention , for goods , fiber , filament , film or other production which has shape .

Making use of flame resistance , molding property , mold release property and surface slipperiness where copolymer itself has siloxane copolymer which is acquired and by manufacturing method of this invention , is superior, furthermore it is ideal in goods where high heat resistance , strength , hydrolysis resistance , creep resistance etc isrequired.

Especially it is ideal in goods in for example household appliance field , illumination field , and automobile field .

[0060]

[Working Example(s)]

Below, this invention furthermore is explained in detail on basis of Working Example , but this invention is not something which is limited in thebelow-mentioned Working Example , appropriate modification practical is thing in range which does not modify gist .

[0061]

Furthermore, following to method which is shown below it measured characteristic of polymer .

[0062]

It measured due to weight average molecular weight (Mw ) gel permeation chromatography (GPC ) method of (1) polymer .

Making use of Waters supplied 510 type GPC system , it designated chloroform as the transfer phase , with polymer concentration 2mg/ml measured with column temperature 35 deg C.

ポリスチレンを標準試料として用いて重量平均分子量を算出した。

【0063】

(2)ポリマーのケイ素(Si)原子含有量

ポリマーを硫酸で加熱後、炭酸ナトリウムおよび炭酸カルシウムを加え、そして電気炉で加熱処理した後、ICP(Inductively Coupled Plasma)発光分光分析法により定量した。

【0064】

(3)ポリマーの着色度

日本電色工業製 Z-Σ 80 色差計を用いて、JISK7103 に基いて、透過法により黄色度(YI)を測定した。

試験片は、厚さ 1/8 インチの成型品を用いた。

【0065】

(実施例 1)

攪拌翼、窒素導入口、冷却管、および留出口を備えた内容積 14L のステンレス製反応容器に、ポリカーボネート(帝人化成(株)製、パンライト L-1250W、Mv=25000)1271g(5.0 モル)、ジメチルテレフタレート 291g(1.5 モル)、ジメチルイソフタレート 291g(1.5 モル)、ポリジメチルシロキサン(信越化学工業(株)製、KF968、100cs)222g(繰返し単位 3.0 モル)、ジブチルスズジアセテート 0.585g(1.67 ミリモル)を仕込み、窒素置換した後、窒素フローの状態 で 4 deg C/分で 240 deg C(この温度を  $T_1$  とする)まで加熱した。

次いで、攪拌翼の回転を開始し、1 時間そのままの温度で生成してくるジメチルカーボネートを還流させた。

続いて、1 deg C/分で 260 deg C(この温度を  $T_2$  とする)で 1 時間かけて留去口よりジメチルカーボネートを除去した。

次いで、反応系をゆっくりと減圧(30 分で 1 torr)にし、それと同時に 0.5 deg C/分で 290 deg C(この温度を  $T_3$  とする)まで昇温し、そのまま 2 時間保持した。

攪拌停止後、窒素により大気圧まで戻した後、反応混合物を取り出し、ポリマーを得た。

得られたポリマーを塩化メチレンに溶解し、大量のヘキサン中に投入してポリマーを再沈させることにより精製した。

weight average molecular weight polystyrene was calculated as standard sample using.

【0063】

silicon (Si) atom-containing quantity of (2) polymer

polymer after heating, quantification was done with sulfuric acid afterdoing, with ICP (inductively coupled plasma) photoemission spectroscopy with electric furnace including sodium carbonate and calcium carbonate, and heat treatment.

【0064】

color of (3) polymer

yellowing (YI) was measured Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708) make making use of Z-si80 color difference meter, on basis of JISK7103, due to transmission method.

test piece used molded article of thickness 1/8inch.

【0065】

(Working Example 1)

In stainless steel reactor of internal volume 14L which has stirrer blade, nitrogen inlet, cooling tube, and distilled mouth, polycarbonate (Teijin Chemicals Ltd. (DB 69-089-1429) make, Panlite L-1250W, Mv=25000) 1271 g (5.0 mole), dimethyl terephthalate 291g (1.5 mole), dimethyl isophthalate 291g (1.5 mole), poly dimethylsiloxane (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make, KF968, 100cs) 222 g (repeat unit 3.0mole), you inserted dibutyl tin diacetate 0.585g (1.67 millimole), nitrogen substitution after doing, with state of nitrogen flow you heated to 240 deg C (this temperature  $T_{<sub>1</sub>}$  it does) with 4 deg C per minute.

Next, revolution of stirrer blade was started, dimethyl carbonate which is formed with 1 hour that way temperature reflux was done.

Consequently, with 1 deg C per minute 1 hour applying with 260 deg C (this temperature  $T_{<sub>2</sub>}$  it does), it removed dimethyl carbonate from removal mouth.

Next, it designated reaction system as slow to vacuum (In 30 minutes 1 torr), with 0.5 deg C per minute temperature rise did simultaneously with that to 290 deg C (this temperature  $T_{<sub>3</sub>}$  it does), 2 hours kept that way.

After resetting to atmospheric pressure after stopping stirring, due to nitrogen, the reaction mixture was removed, polymer was acquired.

It melted polymer which it acquires in methylene chloride, threw in hexane of large scale and by reprecipitation doing polymer it refined.

【0066】

得られたポリマーの IR スペクトルを図 1 に示す。

原料であるポリカーボネートには  $1775\text{cm}^{-1}$  にカーボネート結合に由来する  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動の吸収が認められるが、得られたポリマーにはそのような吸収は認められず、代わりにエステル結合に由来する  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動の吸収が  $1745\text{cm}^{-1}$  に確認された。

また、 $940\text{cm}^{-1}$  に  $\text{O}-\text{Si}-\text{R}$  (芳香族) 結合に由来する  $\text{Si}-\text{O}$  伸縮振動の吸収が確認された。

また、ポリマーをアルカリ溶融したものを ICP 発光分光分析法により分析すると、ケイ素(Si)原子含有量は 3.2 重量%であった。

これらの結果により、得られたポリマーはポリエステル-シロキサン系共重合体であることが示された。

【0067】

得られたポリマーを上記(1)~(3)の試験に供し、特性を評価した。

結果を表 1 に示す。

【0068】

(比較例 1)

$T_1$  を 280 deg C とし、 $T_2$  を 300 deg C、 $T_3$  を 320 deg C とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0069】

得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0070】

(実施例 2)

$T_1$  を 240 deg C とし、 $T_2$  を 240 deg C、 $T_3$  を 280 deg C とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0071】

得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0072】

(実施例 3)

$T_1$  を 260 deg C とし、 $T_2$  を 260 deg C、 $T_3$  を 300 deg C とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0066】

IR spectrum of polymer which it acquires is shown in Figure 1.

It can recognize absorption of  $\text{C}=\text{O}$  stretching vibration which in  $1775\text{ cm}^{-1}$  derives in carbonate bond in polycarbonate which is a starting material, but as for that kind of absorption it was not recognized in polymer which is acquired, absorption of  $\text{C}=\text{O}$  stretching vibration which in substituting derives in the ester bond was verified to  $1745\text{ cm}^{-1}$ .

In addition, absorption of  $\text{Si}-\text{O}$  stretching vibration which in  $940\text{ cm}^{-1}$  derives in  $\text{O}-\text{Si}-\text{R}$  (aromatic) connection was verified.

In addition, when those which polymer alkali are melted are analyzed with ICP photoemission spectroscopy, silicon (Si) atom-containing quantity was 3.2 wt%.

With these results, polymer which is acquired is polyester-siloxane copolymer, it was shown.

【0067】

polymer which it acquires description above (1) - was offered to the test of (3), characteristic evaluation was done.

Result is shown in Table 1.

【0068】

(Comparative Example 1)

It designated  $T_1$  as 280 deg C,  $T_2$  other than designating 300 deg C,  $T_3$  as 320 deg C, it did in same way as Working Example 1.

【0069】

property value of polymer which it acquires is shown in Table 1.

【0070】

(Working Example 2)

It designated  $T_1$  as 240 deg C,  $T_2$  other than designating 240 deg C,  $T_3$  as 280 deg C, it did in same way as Working Example 1.

【0071】

property value of polymer which it acquires is shown in Table 1.

【0072】

(Working Example 3)

It designated  $T_1$  as 260 deg C,  $T_2$  other than 260 deg C,  $T_3$  as 300 deg C, it did in same way as Working Example 1.



deg C とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0073】

得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0074】

(実施例 4)

ポリジメチルシロキサンの代わりに、ジメトキシジメチルシラン(東京化成工業(株)製)を 361g(3.0 モル)を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。

同様の分析方法による結果により、得られたポリマーは、ポリエステル-シロキサン共重合体であることが示された。

【0075】

得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0076】

(実施例 5)

ジメトキシジメチルシランを 120g(1.0 モル)とした以外は、実施例 4 と同様に行った。

【0077】

得られたポリマーの IR スペクトルを図 2 に示す。

得られたポリマーには  $1775\text{cm}^{-1}$  にカーボネート結合に由来する  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動の吸収が認められ、かつエステル結合に由来する  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動の吸収が  $1740\text{cm}^{-1}$  に確認された。

また、 $940\text{cm}^{-1}$  に  $\text{O}-\text{Si}-\text{R}$ (芳香族)結合に由来する  $\text{Si}-\text{O}$  伸縮振動の吸収が確認された。

また、ポリマーをアルカリ溶融したものを ICP 発光分光分析法により分析すると、ケイ素原子含有量は 1.5 重量%であった。

これらの結果により、得られたポリマーはポリエステルカーボネート-シロキサン系共重合体であることが示された。

【0078】

得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0079】

designating 260 deg C, T<sub>3</sub> as 300 deg C, it did in same way as Working Example 1.

【0073】

property value of polymer which it acquires is shown in Table 1.

【0074】

(Working Example 4)

In place of poly dimethylsiloxane, dimethoxy dimethylsilane (Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd. (DB 69-058-7365) make) other than using 361 g (3.0 mole), it did in same way as Working Example 1.

polymer which is acquired with result, is polyester-siloxane copolymer with similar analytical method, it was shown.

【0075】

property value of polymer which it acquires is shown in Table 1.

【0076】

(Working Example 5)

dimethoxy dimethylsilane 120 g (1.0 mole) with other than doing, it did in same way as Working Example 4.

【0077】

IR spectrum of polymer which it acquires is shown in Figure 2.

It could recognize absorption of  $\text{C}=\text{O}$  stretching vibration which in  $1775\text{cm}^{-1}$  derives in carbonate bond in polymer which it acquires, absorption of the  $\text{C}=\text{O}$  stretching vibration which at same time derives in ester bond was verified to  $1740\text{cm}^{-1}$ .

In addition, absorption of  $\text{Si}-\text{O}$  stretching vibration which in  $940\text{cm}^{-1}$  derives in  $\text{O}-\text{Si}-\text{R}$  (aromatic) connection was verified.

In addition, when those which polymer alkali are melted are analyzed with ICP photoemission spectroscopy, silicon atom-containing quantity was 1.5 weight %.

With these results, polymer which is acquired is polyester carbonate-siloxane copolymer, it was shown.

【0078】

property value of polymer which it acquires is shown in Table 1.

【0079】

## (実施例 6)

ポリカーボネートの代わりに、ビスフェノール A のビス(メチルカーボネート)1722g(5.0 モル)を使用した以外は、実施例 1 と同様に行った。

同様の分析方法による結果により、得られたポリマーは、ポリエステル-シロキサン共重合体であることが示された。

【0080】

得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0081】

## (実施例 7)

ジメチルテレフタレートおよびジメチルイソフタレートを用いなかったこと以外は、実施例 4 と同様に行った。

【0082】

得られたポリマーの IR スペクトルを図 3 に示す。

得られたポリマーには  $1775\text{cm}^{-1}$  にカーボネート結合に由来する C=O 伸縮振動の吸収が認められ、 $940\text{cm}^{-1}$  に O-Si-R(芳香族)結合に由来する Si-O 伸縮振動の吸収が確認された。

また、ポリマーをアルカリ溶融したものを ICP 発光分光分析法により分析すると、ケイ素(Si)原子含有量は 5.8 重量%であった。

これらの結果により、得られたポリマーはポリカーボネート-シロキサン系共重合体であることが示された。

【0083】

得られたポリマーの物性値を表 1 に示す。

【0084】

【表 1】

## (Working Example 6)

In place of polycarbonate, bis of bisphenol A (methyl carbonate) other than using 1722 g (5.0 mole), it did in same way as Working Example 1.

polymer which is acquired with result, is polyester-siloxane copolymer with similar analytical method, it was shown.

【0080】

property value of polymer which it acquires is shown in Table 1.

【0081】

## (Working Example 7)

It did other than thing which does not use dimethyl terephthalate or dimethyl isophthalate, in same way as Working Example 4.

【0082】

IR spectrum of polymer which it acquires is shown in Figure 3.

It could recognize absorption of C=O stretching vibration which in  $1775\text{cm}^{-1}$  derives in carbonate bond in polymer which it acquires, absorption of the Si-O stretching vibration which in  $940\text{cm}^{-1}$  derives in O-Si-R (aromatic) connection was verified.

In addition, when those which polymer alkali are melted are analyzed with ICP photoemission spectroscopy, silicon (Si) atom-containing quantity was 5.8 weight %.

With these results, polymer which is acquired is polycarbonate-siloxane copolymer, it was shown.

【0083】

property value of polymer which it acquires is shown in Table 1.

【0084】

【Table 1】

	重合条件/℃			分子量 Mw	Si 重量%	着色度 YI (1/8インチ)
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>			
実施例 1	240	260	290	60000	3.2	29
実施例 2	240	240	280	54000	3.3	27
実施例 3	260	260	290	63000	3.3	32
実施例 4	240	260	290	59000	2.9	26
実施例 5	240	260	290	58000	1.5	28
実施例 6	240	260	290	58000	3.2	30
実施例 7	240	260	290	61000	5.8	28
比較例 1	280	320	320	72000	3.1	58

【0085】

上記表 1 の結果により、ポリマー生成の反応全体を通して反応温度を 300 deg C 以下とすることにより、得られたシロキサン系共重合体は、上記反応温度が 300 deg C より高い場合に比べて、着色度が低いことがわかる。

【0086】

【発明の効果】

本発明の製造方法により、着色度の低いシロキサン系共重合体を簡便かつ安価に製造することが可能である。

このようにして得られるシロキサン系共重合体は、難燃性、成形加工性、離型性および表面活性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 により得られたポリエステル-シロキサン系共重合体の IR スペクトル図である。

【図 2】

実施例 5 により得られたポリエステルカーボネート-シロキサン系共重合体の IR スペクトル図である。

【図 3】

実施例 7 により得られたポリカーボネート-シロキサン系共重合体の IR スペクトル図である。

Drawings

【図 1】

【0085】

As for siloxane copolymer which is acquired by designating reaction temperature as 300 deg C or less due to result of above-mentioned Table 1, through reaction entirety of polymer production, when above-mentioned reaction temperature is higher than 300 deg C, comparing, color is low, understands.

【0086】

[Effects of the Invention]

With manufacturing method of this invention, siloxane copolymer where color is low is produced is possible simply and inexpensive.

siloxane copolymer which is acquired this way is superior even in flame resistance, molding property, mold release property and surface activity.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a IR spectrum of polyester-siloxane copolymer which is acquired with Working Example 1.

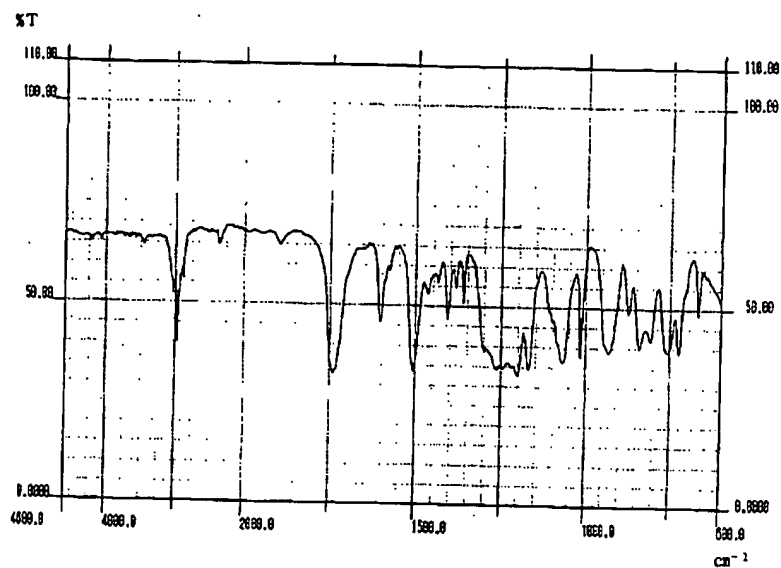
[Figure 2]

It is a IR spectrum of polyester carbonate-siloxane copolymer which is acquired with Working Example 5.

[Figure 3]

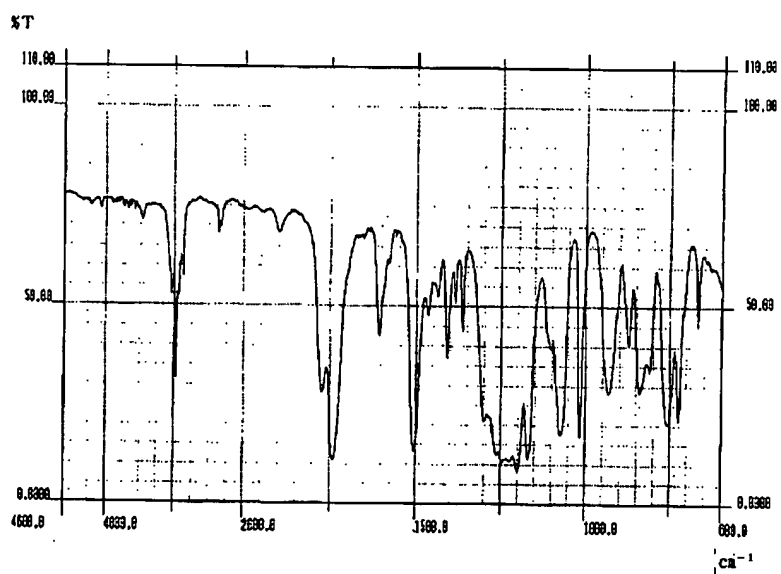
It is a IR spectrum of polycarbonate-siloxane copolymer which is acquired with Working Example 7.

[Figure 1]



【図2】

[Figure 2]



【図3】

[Figure 3]

